Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Feußner

aus Marburg

Marburg 1927

Als Dissertation angenommen am 15. September 1926.
Berichterstatter: Prof. Cl. Schaefer.
Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der Zeitschrift für Physik, Bd. 45, Heft 9/10 1927.

Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet.

Von **Karl Feussner** in Frankfurt a. M.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1927.)

Es sind die Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten im sichtbaren und ultravioletten Spektrum nach einer etwas modifizierten Prismenmethode gemessen und aus ihnen die Lage der Eigenschwingungen berechnet. Im Anschluß daran wird der Einfluß des Brechungsindex auf die selektive Reflexion erörtert.

Die Brechungsexponenten der untersuchten organischen Flüssigkeiten (Anilin, Acetophenon, Benzaldehyd, Chinolin, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff) sind im sichtbaren Spektralbereich für einige Wellenlängen bereits von verschiedenen Forschern bestimmt worden, während im U. V. bisher nur CS_2 untersucht ist. In dem Bestreben, etwa übersehene Einzelheiten zu finden, wurden die Messungen der anderen Beobachter[1] nachgeprüft; die Brechungsindizes im U. V. bestimmte ich, um unsere Kenntnisse von der Lage der ultravioletten Eigenschwingungen und von deren Wirkungen auf die Reflexion zu erweitern. Der Verlauf der Brechungsexponenten zweier Medien soll nämlich, wie M. Schmidt[2] und Chr. Peter[3] aus ihren Versuchen und aus theoretischen Betrachtungen fanden, bedeutsamen Einfluß auf das Zustandekommen von selektiver Reflexion an der Grenzschicht haben. Zum Beweise dieser Hypothese müßte man die Brechungsexponenten in den Reflexionsgebieten oder mindestens die Lage der Eigenschwingungen kennen. Leider war es mir wegen der zu starken Absorption der Flüssigkeiten nicht möglich, dort Messungen vorzunehmen. Die Lage der Eigenschwingungen wurde deshalb berechnet, wozu die Brechungsexponenten auch im sichtbaren Gebiet möglichst genau bekannt sein mußten.

A. Meßmethode im sichtbaren Spektralbereich.

Das gesamte sichtbare Spektrum gehört für die untersuchten organischen Flüssigkeiten mit einer Ausnahme (Nitrobenzol) zum Durchlässigkeitsgebiet. Es konnte deshalb ohne weitere Schwierigkeiten die bekannte Prismenmethode zur Brechungsexponentenbestimmung verwandt werden. An Stelle der Beobachtung mit dem Fernrohr konnte mit einer Kamera das Spektrum photographiert werden. Aus der beliebig gewählten

[1] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.
[2] Marg. Schmidt, Diss. Marburg 1923.
[3] Chr. Peter, Diss. Marburg 1925.

Stellung des Prismas gegen den einfallenden Strahl, aus dem brechenden Winkel (φ) (etwa 60°) und dem Ablenkungswinkel des Lichtstrahls (δ) kann der Brechungsindex berechnet werden [1]. Da die Rechnungen aber ziemlich langwierig sind, wurden später die meisten Messungen mit einem 25°-Prisma nach der Methode der senkrechten Inzidenz ausgeführt. Für diesen Fall gilt folgende einfache Beziehung (1):

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi}. \qquad (1)$$

Diese bequeme Methode scheint im Durchlässigkeitsgebiet noch nicht die Anwendung gefunden zu haben, die sie verdient. Der Vorteil beruht darauf, daß das Licht aller Wellenlängen das Prisma bis zur zweiten Grenzfläche: Substanz—Luft ungebrochen durcheilt; infolgedessen kann das einmal justierte Prisma seine Stellung während der ganzen Messung unabhängig von der Wahl der Wellenlänge und der Temperatur beibehalten. Dieser Vorteil wird besonders wertvoll bei der photographischen Bestimmung von n, eine Methode, die sich aus verschiedenen Gründen als zweckmäßiger herausstellte. Man kann so mit einer einzigen Aufnahme die Brechungsexponenten des ganzen Spektralbereichs bestimmen. Dabei braucht der Beobachter nach der Justierung sich nur ganz kurze Zeit in der Nähe der Apparatur aufzuhalten, was die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler verringern wird. Tatsächlich haben meine Versuche gezeigt, daß bei guter Übereinstimmung der visuell und photographisch bestimmten Werte der mittlere Fehler bei der photographischen Methode erheblich geringer ist.

Ferner ist es wegen der Chromasie des Auges im blauen Spektralbereich und wegen seiner Unempfindlichkeit im U. V. nicht möglich, Spektrallinien auf das Fadenkreuz scharf einzustellen, und auch mit Hilfe einer Fluoreszenzplatte lassen sich bei den sehr schmalen Spaltbreiten (etwa 20 bis 30 μ) die Messungen nicht genau genug ausführen. Besonders hier ist nach meiner Erfahrung die photographische Methode bei weitem die bessere. Für den roten Spektralbereich wurden die Platten noch besonders sensibilisiert [2].

---

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.

[2] Benutztes Sensibilisierungsbad:

Dest. Wasser	125 ccm	Dicyanin	3,0 ccm
Alkohol (96%)	90–95 „	Pinacyanol	2,7 „
Pinaverdol	2,1 „	Ammoniak	8,0 „
Orthochrom	2,1 „		

Rotempfindlich bis etwa 900 mμ.

Näheres siehe H. George, Das Bandenspektrum des Bariumfluorids. Diss. Bonn 1913.

Für die Untersuchungen stand mir ein großes Spektrometer neuerer Bauart von Fuess (Berlin-Steglitz) zur Verfügung. Die Linsen sind Glasachromate von ungefähr 400 mm Brennweite. Die Ablesung am Limbus (5'-Teilung) geschieht mit Hilfe zweier Mikroskope (A und B), die eine direkte Ablesung von einer Minute und mit Hilfe einer Mikrometerschraube eine Ablesung von einer Sekunde gestatten. Die Exzentrizität des Limbus[1] wurde zu 0,013 mm gemessen, der mittlere Ablesungsfehler für eine Ablesung am Mikroskop A: $\pm$ 2,0", bei B: $\pm$ 2,25". Das Mittel des Schraubenwertes[1] war beim Mikroskop A: 5'1,7" ($\pm$ 0,4"), bei B: 5' 0,6" ($\pm$ 0,4"). Der mittlere zufällige Teilungsfehler des Limbus beträgt $\pm$ 1,4"; ein regelmäßiger Fehler der Teilung war nicht zu erkennen. Für eine gelbe Spektrallinie erreicht der mittlere Fehler einer Einstellung mit dem Fernrohr den Wert $\pm$ 0,6", für höhere Frequenzen (blau und violett) zum Teil erheblich größere Werte. Der mittlere Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes auf sein Spiegelbild bei Gebrauch des Gaußschen Okulars hat wegen seiner geringeren Vergrößerung einen etwas höheren Wert, ungefähr $\pm$ 3". Jedenfalls stellte sich heraus, daß die Fehler des Apparates von geringerer Bedeutung waren als andere störende Einflüsse, insbesondere Temperaturschwankungen.

Auf die Hohlprismen, welche die Firma Leitz (Wetzlar) freundlicherweise zur Verfügung stellte, wurden auf beiden Seiten zwei planparallele, senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten von etwa 8 mm Dicke mit Hausenblase aufgekittet, da es sich zeigte, daß dünnere Platten von dem erstarrten Kitt stark deformiert wurden. In einem Glasstöpsel, der bis in den Strahlengang hinein in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchte, konnte ein Thermoelement (Cu-Konstantan) eingeführt werden, das eine Temperaturbestimmung bis 0,01° C gestattete.

Als Objektiv der Kamera diente die Achromatlinse des Fernrohres. Der Kassettenhalter konnte in einem Schlitten seinen Abstand vom Objektiv meßbar verändern, außerdem eine ablesbare Drehung um seine vertikale Achse ausführen, um etwa auftretende Chromasiefehler der abbildenden Linse zu kompensieren. An der Stelle des Fadenkreuzes im Fernrohr stand hier eine feine Nadel. Die Brennweite (f) der Kameralinse wurde photographisch folgendermaßen bestimmt: Der Spalt wurde einmal mit der Kamera in der Richtung der optischen Achse der Kollimatorlinse und dann unter sehr kleinem ($^1/_2{}^0$) Winkel (δ) hiergegen auf-

[1] Näheres siehe W. Jordan, Vermessungskunde, S. 240 ff. Stuttgart 1877.

genommen; aus δ und aus dem Abstande (d) der Spaltbilder auf der photographischen Platte wurde die Brennweite nach der Formel $\frac{tg\,\delta}{d} = f$ bei mehreren Messungen auf etwa $\pm 0{,}1$ mm genau berechnet.

Als Lichtquelle diente in erster Linie ein He-Rohr, dann Hg-Lampe und ein Cd-Funke. Die Versuchsanordnung für den Funken war die gewöhnliche (durch Resonanzinduktor transformierter Wechselstrom, parallel dem Funken Kapazität). Die Versuche mit dem Na-Licht eines Bunsenbrenners wurde bald aufgegeben, da die Temperatur des Raumes durch die Flamme zu stark beeinflußt wurde.

Der Gang einer Messung im sichtbaren Teile des Spektrums sei für den einfacheren Fall der senkrechten Inzidenz und der Schrägstellung 0^0 der Kassette hier kurz wiedergegeben. Zuerst wurde der brechende Winkel

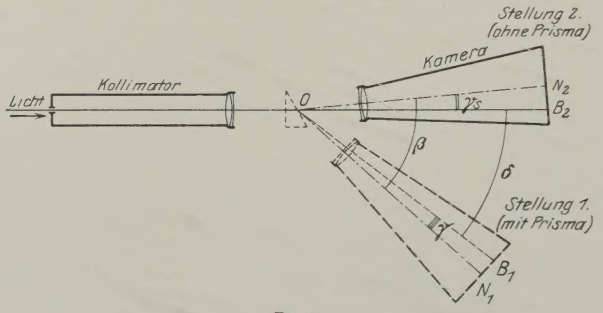

Fig. 1.

des Prismas mit Hilfe des Gaußschen Okulars nach der Repetitionsmethode auf ein bis zwei Sekunden genau bestimmt; dann stellte ich das Fernrohr genau in die Achse des Kollimatorrohres und setze das Prisma auf den Spektrometertisch mit seiner brechenden Kante senkrecht zur Fernrohrachse. Drehte ich nun das Fernrohr genau um den Winkel φ und richtete das Prisma mit seiner zweiten Fläche senkrecht zu dieser Fernrohrstellung, so kam die erste Prismenfläche von selbst senkrecht zur Kollimatorachse zu stehen. Zur Kontrolle dieser Stellung wurde die zweite Prismenfläche mit einem anderen Fernrohr nach der Poggendorffschen Spiegelmethode anvisiert. Hierauf wurde das Fernrohr durch die Kamera ersetzt und die Kamera in Richtung des Spektrums gestellt (Stellung 1) (Fig. 1). Nach einer längeren Zeit des Temperaturausgleiches wurde der Raum wieder betreten und sogleich die Aufnahme vorgenommen. Die Temperatur wurde vor und nach jeder Aufnahme bestimmt. Nach der Aufnahme des Spektrums entfernte ich das Prisma, drehte die Kamera

um einen Winkel (β) ungefähr in die Richtung des Kollimatorrohres (Stellung 2) und nahm das Spaltbild des unabgelenkten Strahles auf Zuletzt wurde nach Entfernung der Kameralinse eine Belichtung der Platte vorgenommen, bei der die nunmehr parallelen Strahlen einen scharfen Schattenriß der Nadel auf die Platte zeichneten, der mir die Lage der Symmetrieachse der Kameralinse anzeigte. Die fertig entwickelte Platte wurde auf dem Zeissschen Komparator auf einige tausendstel Millimeter ausgemessen. Aus den Abständen (e_ν) der Linien von dem Bilde der Nadel und aus der Brennweite (f) konnten die zugehörigen kleinen Winkel (γ_ν) dieser Strahlen gegen die Symmetrieachse der Kameralinse nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \gamma_\nu = \frac{e_\nu}{f}$$

berechnet werden. Ist nun γ_S der Winkel, den der unabgelenkte Strahl mit der Symmetrieachse der Kamera in der Stellung 2 bildet, so gilt für den Ablenkungswinkel δ_ν irgend eines Strahles die folgende Gleichung:

$$\delta_\nu = \beta \mp \gamma_S \pm \gamma_\nu. \qquad (2)$$

Das Plus- oder Minuszeichen besagt nur, ob die Kamera bei ihren Stellungen 1 und 2 über die betreffende Strahlenrichtung zu weit hinausgedreht war (—) oder nicht (+). Zu den Brechungsexponenten selbst kommen wir dann durch unsere frühere Formel (1).

B. Apparatur und Meßmethode im U. V.

Im ultravioletten Strahlungsgebiet zeigen die untersuchten Stoffe merkliche Absorption. Man wendet daher zweckmäßigerweise die Kundtsche Methode der „gekreuzten Prismen“ an. Ein Quarzprisma mit großem brechenden Winkel (60°) gab mir Dispersion in horizontaler Richtung, das sehr dünne Flüssigkeitsprisma in vertikaler Richtung. Entfernte ich das Flüssigkeitsprisma, so erhielt ich nur die Ablenkung in der horizontalen Richtung. Aus dem Abstande der beiden Spektren ließ sich der Brechungsindex der Flüssigkeit berechnen. Auf diese Weise ist es möglich, bis zu einer gewissen Grenze auch im Absorptionsgebiet Werte für n zu bekommen. Doch werden sich bei stärkerer Absorption Schwierigkeiten prinzipieller Natur bemerkbar machen.

Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens einer Substanz nach der Prismenmethode ist stillschweigend vorausgesetzt, daß die Ebenen gleicher Phase mit den Ebenen gleicher Amplitude des elektrischen Vektors zusammenfallen. Im Absorptionsgebiet gilt diese Voraussetzung auch für

den Fall der senkrechten Inzidenz keineswegs mehr, da der Lichtweg durch ein Prisma für verschiedene Strahlen ja stets verschieden lang ist. Dieser Umstand macht sich nun in der Abbildung des beleuchteten Spaltes geltend: Statt einer scharfen Linie erhalten wir ein mehr oder weniger verwaschenes Band, was sich leicht erklären läßt. Sehen wir nämlich von der Brechung des Lichtes durch das Prisma ab, so wirkt bei genügend starker Absorption das Prisma wie ein schmaler Spalt, dessen eine Seite durch die Quarzplattenkanten scharf begrenzt ist, dessen andere Seite infolge der Absorption gewissermaßen kontinuierlich abschattiert ist. Die Wirkungen dieses Spaltes sind die obigen Beugungserscheinungen. Prinzipiell ließen sich vielleicht diese störenden Einflüsse beseitigen.

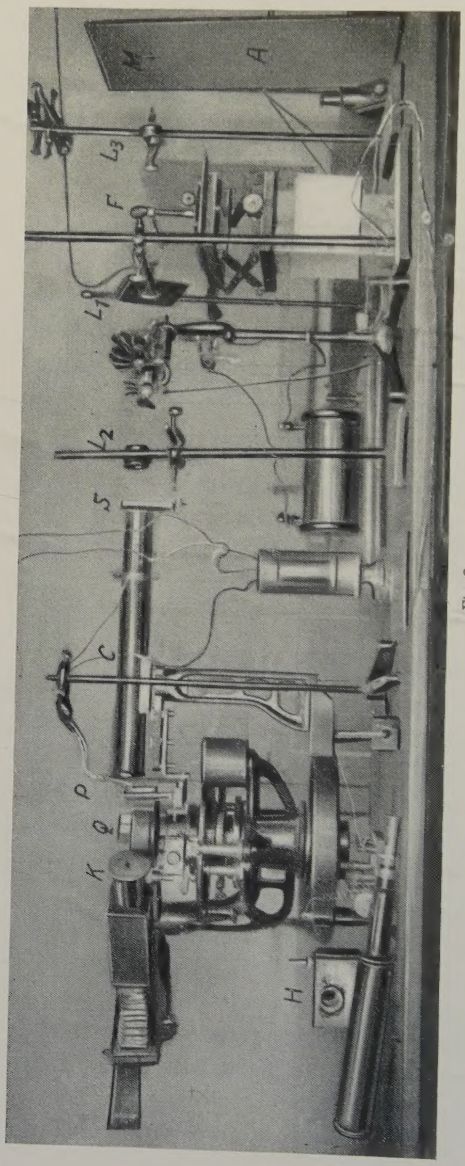

Fig. 2.

Da die Absorption und mit ihr die unangenehmen Beugungserscheinungen nach dem Exponentialgesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{2\pi \varkappa d}{\lambda}} = J_0 \cdot 10^{-kd}$$

mit abnehmender Dicke (d) sich verringern, so muß von einer gewissen Schichtdicke an ihr Einfluß praktisch unwirksam werden; so z. B. wenn d an der Basis des Prismas kleiner als $1/k$ geworden ist. Jedoch müßten bei einigermaßen starker Absorption die Dicke und damit der brechende Prismenwinkel so klein gewählt werden, daß infolgedessen die

übereinanderliegenden Spektren sehr nahe zusammenkämen, und zwar um so enger, je kleiner die Brennweite der Kameralinse ist. Ferner ist zu bedenken, daß selbst sehr gut korrigierte Linsen einen sehr engen Spalt stets etwas verbreitert abbilden, weil es keine ideale Abbildung gibt. Die Abbildungsfehler der benutzten Objektive werden also der Verkleinerung von φ in praxi eine untere Grenze setzen, unterhalb welcher die erreichbare Genauigkeit wieder abnehmen wird. Für meine Apparatur lag das Optimum der Genauigkeit bei stärkerer Absorption je nach dem Brechungsindex für φ zwischen 20′ und 30′. Doch ist es nach meiner Ansicht möglich, durch Vergrößerung der Brennweiten und noch bessere Korrektion der Linsen etwas weiter zu kommen, als es mir mit den mir zur Verfügung stehenden Quarzflußspatachromaten gelang.

Was die Apparatur für die Aufnahmen im Ultraviolett angeht, so ist sie in vieler Hinsicht dem früheren Aufbau ähnlich. Der Strahlengang ist, wie aus nebenstehendem Bilde (Fig. 2) hervorgeht, kurz folgender: Das Bild eines Funkens (F) wird mit Hilfe der beiden Quarzlinsen (L_1 und L_2) auf den Spektrometerspalt (S) geworfen. Das Licht verläßt dann den Kollimator (C) parallel und wird durch das Flüssigkeitsprisma (P) und das Quarzprisma (Q) dispergiert, um dann durch die Kameralinse (K) auf der photographischen Platte in ein Spektrum vereinigt zu werden. Das Spektrometer war das gleiche geblieben. Statt der Glasachromate wurden Quarzflußspatachromate mit größerer Brennweite (etwa 480 mm) benutzt. Den wie früher etwa 30 μ breiten Spalt legte ich horizontal und wählte ihn recht kurz. Da aber trotzdem sich benachbarte Linien des Spektrums auf der Platte überdecken würden, überbrückte ich den Spektrometerspalt mit einem sehr feinen Draht, so daß ich nun auch sich teilweise überdeckende Spaltbilder auf der Platte noch trennen konnte.

Zwischen Kollimator und dem eigentlichen Prismentisch stand das dünne Flüssigkeitsprisma. Es wurde aus zwei planparallelen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten gebildet, zwischen denen auf der einen Seite ein Stück Glimmer gelegt war. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, pressen die beiden Messingbügel B durch die Schrauben S die Quarzplatten Q an die obere Schiene A; diese hat auf beiden Seiten zwei nach außen weisende Vorsprünge C, die beim Anziehen der Schrauben S selbsttätig die Quarzplatten aufeinanderdrücken. Von oben her konnte mit Hilfe der Schraube M die Blende D alles schädliche Licht beseitigen. Am unteren Rande der Platten sorgte eine Klemme K dafür, daß die Platten auch unten fest lagen. Sollte das Prisma gefüllt werden, so wurde

in den Trog T Flüssigkeit gebracht, die dann bei den kleinen Winkeln kapillar in die Höhe gezogen wurde, wie man aus dem Bilde ersehen kann. Das ganze Gestell konnte durch die drei Justierschrauben J in jede beliebige Lage gebracht werden. Für leicht verdunstende Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff) wurde über das ganze Flüssigkeitsprisma die Blechhülle H (Fig. 2) mit zwei Quarzfenstern übergestülpt.

Bei dieser Anordnung war es mir möglich, weiter ins Absorptionsgebiet zu kommen, als es F. F. Martens[1] mit seinem Biprisma gelang.

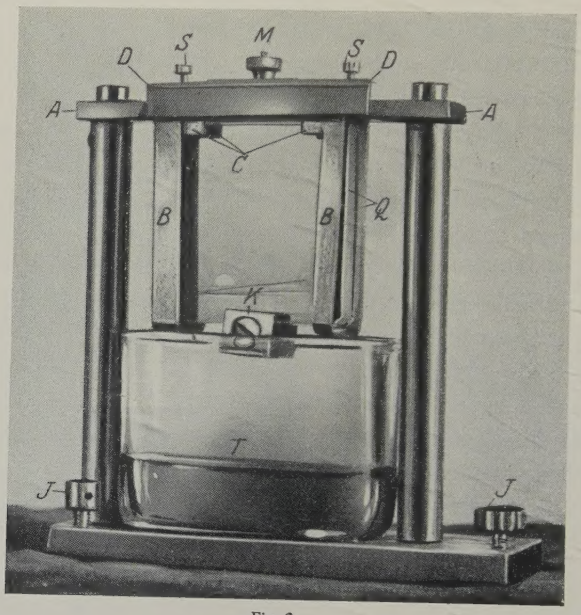

Fig. 3.

Denn dort hatte das Licht auch an der dünnsten Stelle noch eine Schicht von einigen hundertstel Millimetern zu durchdringen. Neben meinem Prisma tauchte, in ein Röhrchen eingeschlossen, das Thermoelement in die Flüssigkeit. Bei der geringeren Genauigkeit dieser Messungen spielte der Einfluß der kleinen Temperaturschwankungen nicht mehr die Rolle wie im sichtbaren Gebiet. Das zweite Prisma, das eine starke Dispersion in horizontaler Richtung verursachte, war ein Quarzdoppelprisma. Die Kamera war die gleiche geblieben. Die Brennweite der Quarzflußspatachromaten wurde ebenfalls auf photographischem Wege bestimmt.

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.

Diese Linsen waren hinsichtlich der Chromasie gut, aber in bezug auf die sphärische Aberration schlecht korrigiert. Es war deshalb dringend erforderlich, den Durchmesser der Linsen (40 mm) auf 10 mm abzublenden, um ein brauchbareres Bild des Spaltes zu bekommen. Durch die relative Verbreiterung des Spaltbildes wurde die Meßgenauigkeit nicht unbeträchtlich herabgesetzt, und insbesondere war es deshalb nicht möglich, zu noch kleineren brechenden Winkeln überzugehen, wie ich oben bereits auseinandergesetzt habe.

Als Lichtquellen wurden diesmal der Bogen einer Hg-Lampe und die Funkenspektren der Elemente: Cd, Al, Zn und Cr verwendet. Um ein schnelles Auswechseln der Elektroden zu erleichtern, war in der dem Spektrometer abgewandten Richtung eine Linse L_3 (siehe Fig. 2) angebracht, die das Bild des Funkens auf den Schirm A warf; wenn das Bild des Funkens auf die Marke M fiel, befand sich der Funke an der justierten Stelle.

Der Gang einer Messung war ähnlich dem im sichtbaren Gebiet. Nachdem zunächst der kleine brechende Winkel (φ) bei 10- bis 20 maliger Repetition auf ein bis zwei Sekunden genau bestimmt war, wurde das leere Flüssigkeitsprisma auf senkrechte Inzidenz und horizontale Lage

Fig. 4.

der brechenden Kante und das Quarzprisma auf dem Prismentisch auf Minimum der Ablenkung und senkrechte Lage seiner brechenden Kante eingestellt. Das Fernrohr wurde dann durch die Kamera ersetzt und mit allen Lichtarten die Platte belichtet. Es war dadurch die Lage der in vertikaler Richtung unabgelenkten Strahlen bestimmt; denn die planparallelen Quarzplatten können in keiner Lage eine Richtungsänderung bewirken. Füllte ich jetzt das Prisma und machte mit denselben Lichtquellen bei gleicher Kamerastellung eine Aufnahme, so traten auch in vertikaler Richtung um so stärkere Abweichungen auf, je größer der Brechungsexponent war. Als Erläuterung diene Fig. 4.

Die Platte wurde schließlich in horizontaler Richtung zur Identifizierung der Wellenlängen der einzelnen Linien ausgemessen, während die endgültigen Werte für die Wellenlängen den Tabellen aus „Kaysers Handbuch der Spektroskopie“ entnommen wurden. Dann wurden möglichst genau die Abstände (d_r) der beiden Spektren mehrmals gemessen und aus den Messungen das Mittel gezogen, wodurch eine relativ große

Genauigkeit erreicht werden konnte. Ist f die Brennweite der Kameralinse, so gelten für die Ablenkungswinkel δ_ν folgende Formeln:

$$n_\nu = \frac{\varphi + \delta_\nu}{\varphi}, \tag{3}$$

oder

$$\delta_\nu = \varphi\,(n_\nu - 1) \tag{3a}$$

und

$$d_\nu = f\,\delta_\nu, \tag{4}$$

also

$$d_\nu = k\,(n_\nu - 1),$$

oder

$$\lg d_\nu = \lg k + \lg (n_\nu - 1), \tag{5}$$

wenn man bei den kleinen Winkeln mit genügender Annäherung — der Fehler würde sich in der fünften Dezimale bemerkbar machen — statt des sin bzw. tg den Winkel selbst setzt.

Hat man den Wert für k für eine Linie bestimmt, so können die anderen Werte für n nach der letzten Gleichung (5) gefunden werden. Berücksichtigt man schließlich die Veränderlichkeit von f für Strahlen, die unter kleinem Winkel (ε) gegen die optische Achse der Kameralinse verlaufen, in der Formel:

$$f' = \frac{f}{\cos \varepsilon}, \tag{6}$$

so gilt dann schließlich folgende Beziehung (7):

$$\lg d_\nu - \lg k - C = \lg (n_\nu - 1), \tag{7}$$

wo $C = \lg f' - \lg f$ aus den Proportionalitätstabellen der Logarithmentafel[1] sogleich entnommen werden kann. Auf diese Weise wurden die Werte für den Brechungsexponenten im Ultravioletten berechnet.

Ehe ich die Resultate der Messungen wiedergebe, will ich in Kürze auf ihre Fehler und dann auf die Art der Berechnung der optischen Konstanten eingehen.

Im sichtbaren Spektralgebiet beträgt der mittlere Fehler von n durchschnittlich zwei bis drei Einheiten der fünften Dezimalen für den Endwert, den ich als arithmetisches Mittel aus den auf $+ 20^0$ C reduzierten Brechungsexponenten[2] erhielt. Da die Temperatur bei den einzelnen Messungen verschieden war, war eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Brechungsvermögens unbedingt erforderlich. Das Zimmer wurde hierzu

[1] Es wurde stets die siebenstellige Tafel von Schrön gebraucht.

[2] Die nachstehenden Brechungsexponenten im sichtbaren Spektralbereich sind sämtlich auf $+ 20^0$ C reduziert.

mehrere Stunden vor der Aufnahme stark (auf etwa 27° C) geheizt und die Aufnahme erst nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes vorgenommen. Aus der Differenz der Brechungsexponenten und der Temperaturen der verschiedenen Messungen konnte der Temperaturkoeffizient für die einzelnen Linien leicht errechnet werden. Die erhaltenen Werte wurden graphisch (als Funktion von der Wellenlänge λ) aufgetragen und interpoliert, wie Fig. 5 z. B. zeigt.

Mit Hilfe dieser interpolierten Werte errechnete ich die reduzierten Brechungsexponenten und aus ihren Abweichungen den mittleren Fehler des Endresultates. Die Ursache dieses Fehlers dürfte in erster Linie wohl in einer noch nicht ganz beseitigten Temperaturinkonstanz oder in leicht auftretenden kleinen Temperaturgefällen zwischen Glas und Flüssigkeit zu suchen sein; eine Temperaturdifferenz von mehreren hundertstel Celsiusgraden würde den Fehler bereits erklären.

Im Ultravioletten ist der mittlere Fehler ungefähr zehnmal so groß wie im sichtbaren Gebiet, also einige Einheiten der vierten Dezimalen; im Bereiche merklicher Absorption erhöht er sich auf eine oder mehrere Einheiten der dritten Dezimalen, und zwar um so mehr, je breiter die Linie infolge der Absorption geworden ist. Diese Abweichungen sind hauptsächlich auf Fehler beim Ausmessen der photographischen Platte zurückzuführen. Der Einfluß der Temperatur ist demgegenüber zu vernachlässigen. In den Gebieten stärkerer Absorption war, wie meine Versuche ergaben, eine Bestimmung der Brechungsexponenten nicht möglich. Ein Extrapolieren der gefundenen Brechungsindexkurve ist nicht statthaft, weil im U. V. im Gegensatz zum Ultrarot der Dämpfungsfaktor (g) sehr bald einen entscheidenden Einfluß auf die n-Kurve erlangt. Aus den Messungen an schwachen Absorptionsstreifen, sowie aus theoretischen Erwägungen wissen wir, daß n vor den Eigenschwingungen seinen größten Wert erreicht, um dann schnell abzusinken. Zur Beantwortung unserer Frage, ob im kurzwelligen Spektrum vor allem die Differenz der Brechungsexponenten für das Zustandekommen von selektiver Reflexion an der Grenzschicht zweier Medien maßgebend sei, müssen wir also mindestens

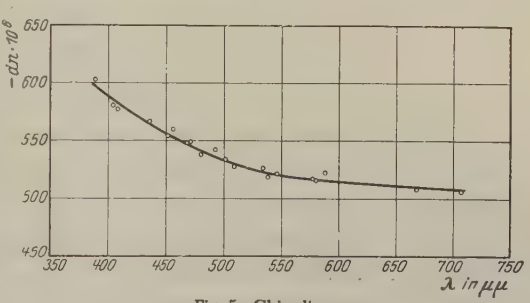

Fig. 5. Chinolin.

die Lage der Eigenschwingungen kennen. Für ihre Berechnung fällt nun erschwerend ins Gewicht, daß die Absorptionsgebiete im U. V. relativ sehr breit sind und infolgedessen die Brechungsexponenten nur in größerer Entfernung vom Absorptionsmaximum gemessen werden konnten. Auch war es bei keinem der untersuchten Stoffe möglich, jenseits der vorhandenen starken Eigenschwingungen ein eventuelles Ansteigen der n-Kurve (auf den Wert 1) zu beobachten; offenbar liegen bei allen Stoffen noch weitere starke Eigenschwingungen jenseits des Quarzvioletts.

Die Formel, die wir unseren Berechnungen zugrunde legen, ist die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel (8):

$$n^2 = M + \sum_\nu \frac{M^{(\nu)} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^{(\nu)2}}. \tag{8}$$

Im Absorptionsgebiet gilt die folgende Formel (9):

$$n^2 - \varkappa^2 = 1 + \frac{M' (\lambda^2 - \lambda'^2) \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda'^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \tag{9}$$

wo $\varkappa^2$ als sehr klein vernachlässigt werden konnte.

Um von dieser Formel (8) zu den unbekannten Gliedern M, $M^{(\nu)}$, $\lambda^{(\nu)}$ zu kommen, sind noch mathematische bzw. rechnerische Schwierigkeiten zu überwinden.

Einfach ist die Berechnung nur für den Fall einer Eigenschwingung im nahen U. V. Wir können dann aus der Formel (8) in ganz elementarer Weise die folgenden Gleichungen (10a, b, c) entwickeln:

$$\lambda'^2 = \frac{\lambda_3^2 (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - \lambda_2^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}, \tag{10a}$$

wo

$$C = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_3^2 - n_1^2}$$

ist. Ferner ist

$$M' = \frac{(n_3^2 - n_1^2)(\lambda_1^2 - \lambda'^2)(\lambda_3^2 - \lambda'^2)}{\lambda'^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)} \tag{10b}$$

und

$$M = n_2^2 - M' \frac{\lambda_2^2}{\lambda_2 - \lambda'^2}. \tag{10c}$$

Es sind n_1, n_2, n_3 die zu den Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 gehörigen Brechungsexponenten.

Dieser Sonderfall tritt jedoch selten ein, im allgemeinen werden wir auf die Formel (8) zurückgreifen müssen.

Das Glied $\sum_{\nu} \frac{M^{(\nu)}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^{(\nu)2}}$ stellt eine Anzahl von Hyperbeln mit den Mittelpunkten λ', λ'', λ''' ... dar, wenn wir als Abszissenmaßstab $1/\lambda^2$ wählen. Es wäre für die Rechnung eine außerordentliche Erleichterung, wenn man diese Hyperbelmittelpunkte aus Absorptionsmessungen erschließen könnte. Leider liegen über die untersuchten Stoffe nur für Benzaldehyd und Acetophenon Messungen[1] vor. Aus den Durchlässigkeitsmessungen von Chr. Peter[2] lassen sich keinerlei Schlüsse über die Lage der Eigenschwingungen ziehen, da seine Durchlässigkeitskurve bei beginnender Absorption sehr bald auf den Wert Null sinken. Ist man genötigt, zwei oder mehr Absorptionsstreifen unbekannter Lage anzunehmen, so werden die Schwierigkeiten, die sich einer rein analytischen Auflösung der Gleichungen entgegenstellen, wieder fast unüberwindlich.

Auch eine Ausgleichung der gefundenen Brechungsexponenten stößt auf große Schwierigkeiten. Wollte man nämlich nach der Methode der kleinsten Quadrate diese Ausgleichungsrechnung vornehmen, so müßte man die Formel in eine Reihe („Cauchysche Reihe“)

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6} + \frac{e}{\lambda^8} + \cdots \tag{11}$$

entwickeln, die aber sehr schlecht konvergiert, wenn man sich nicht in großer Entfernung von der Eigenschwingung hält. Dieser Umstand ist wohl nicht immer genügend berücksichtigt worden. Bricht man die Reihe zu früh ab, wie meistens angegeben wird nach dem dritten Gliede (λ^6), so gilt keineswegs mehr die Beziehung (12):

$$\frac{c}{b} = \frac{d}{c} = \frac{e}{d} = \frac{f}{e} = \cdots = \lambda'^2. \tag{12}$$

Man bekommt folglich dann falsche Resultate für λ' (mitunter negative Werte!). Selbst in diesem einfachen Falle darf also die Cauchysche Reihe nur sehr mit Vorsicht angewendet werden; in komplizierteren Fällen mit mehreren Eigenschwingungen ist sie völlig unzureichend, ein Resultat, welches mir von Herrn Prof. Madelung auf Grund eigener Erfahrungen bestätigt werden konnte. Aus diesem Grunde wurde auf eine Ausgleichung der Werte für n verzichtet. Die Berechnungen der Eigenschwingungen wurden vielmehr durch ein kombiniertes graphisch-rechnerisches Verfahren durchgeführt, das der Eigenart eines jeden Stoffes angepaßt wurde.

[1] V. Henry, Études de photochimie, Paris 1919.
[2] Chr. Peter, Diss. Marburg 1925.

C. Ergebnisse und Tabellen.

1. Benzaldehyd. Wie aus dem starken Abfall der Dispersionskurve nach längeren Wellenlängen hin zu schließen ist, hat der Benzaldehyd im U. V. mindestens eine starke Eigenschwingung. Berechnet man nach der Formel (15 a) die Lage dieser Eigenschwingung, so kommt man zu folgenden Ergebnissen: Wähle ich zwei Brechungsexponenten aus dem sichtbaren Gebiet beliebig, aber fest, so erhalte ich eine scheinbare Abhängigkeit der Lage der Eigenschwingung von der Wahl des dritten Punktes, den ich aus dem U. V. entnehme. Die Abhängigkeit wird in einer Kurve dargestellt, die sich anscheinend einem Grenzwert nähert (hier etwa 200 mμ), wenn der variable dritte Punkt möglichst weit nach großen Wellenlängen wandert. Auf diese Weise bekommen wir einen ungefähren Wert für die Lage der Haupteigenschwingung — vorausgesetzt, daß diese bei weitem am stärksten ausgebildet ist. Berechnet man nun nach den Formeln (10 b) und (10 c) die Werte für M und M' und dann rückwärts die Brechungsindizes auch für die anderen Wellenlängen, so treten natürlich systematische Abweichungen im U. V. zwischen den beobachteten ($n_{\text{beob.}}$) und berechneten Werten auf. Man kommt aber zu falschen Resultaten, wenn man diese Differenzen $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ als Einfluß einer neuen Eigenschwingung definiert. Bestimmt man nämlich für die vermeintliche zweite Eigenschwingung M'' und λ'', so lassen sich die beobachteten Brechungsindizes keineswegs durch die Formel:

$$n^2_{\text{beob.}} = M + \frac{M'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} + \frac{M''\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda''^2}$$

reproduzieren.

Für den Benzaldehyd konnte aus den Absorptionsmessungen von Henry die Lage der anderen Eigenschwingungen in engen Grenzen bestimmt werden. Diese Messungen gehen nur bis 215 mμ, so daß aus ihnen die Lage der Haupteigenschwingung nicht ersichtlich ist. Aus wiederholten Berechnungen, bei denen die Lage der einzelnen Eigenschwingungen um einige mμ variiert wurde, ergaben sich schließlich die wahrscheinlichsten Werte für M, M', M'', M''' und λ', λ'', λ'''; aus diesen Werten berechnete ich dann nach der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel die Brechungsexponenten. Die Differenz $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ wies auf eine sehr schwache Eigenschwingung bei 331 mμ, die in der Dispersionskurve kaum zu erkennen war, aber durch die Henryschen Absorptionsmessungen unzweideutig bestätigt wurde. Für diese Eigenschwingung mußte auch der Dämpfungsfaktor (g) [Gleichung (9)] berechnet werden, da sonst die

reproduzierte Dispersionskurve in dieser Eigenschwingung unstetig würde. Nach der Formel (13):

$$g = \frac{\lambda'^3}{\lambda'^2_{\min}} - \lambda' = \lambda' - \frac{\lambda'^3}{\lambda'^2_{\max}} \quad (13)$$

wurde $g = 0{,}009\,12$ berechnet; doch möchte ich diesem Werte (g) keine große Bedeutung beilegen. Bei Berücksichtigung dieser Eigenschwingung ergaben sich schließlich folgende Werte für die optischen Konstanten:

$M = 1{,}562\,28$	$\lambda^0 =$ sehr klein
$M' = 0{,}000\,144$	$\lambda' = 0{,}331\ \mu$
$M'' = 0{,}033\,63$	$\lambda'' = 0{,}280\ \mu$
$M''' = 0{,}087\,54$	$\lambda''' = 0{,}240\ \mu$
$M^{IV} = 0{,}615\,0$	$\lambda^{IV} = 0{,}180\ \mu$
$\sum_\nu M^{(\nu)} = n_\infty^2 = 2{,}298\,60$	$g = 0{,}009\,1$

Die Werte für M, M' usw. können bei einer Variation von $\lambda'\,\lambda''\ldots$ um einige $m\mu$ bereits in der dritten Stelle stark schwanken, jedoch bleibt ihre Summe fast vollständig konstant. Der große Wert der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 17{,}7$ (nach Drude) beweist, daß im Ultrarot noch starke Absorptionsstreifen liegen müssen, die Coblentz tatsächlich gefunden hat. Ihr Einfluß konnte unberücksichtigt gelassen werden, da sie sehr weit vom sichtbaren Gebiet entfernt liegen (der erste bei etwa $6\,\mu$).

Ferner sind auch im U. V. bei sehr kleinen Wellenlängen stärkere Eigenschwingungen zu erwarten, wie das konstante Glied $M > 1$ andeutet. Ich möchte auch darauf hinweisen, daß es keineswegs als unbedingt feststehend angesehen werden darf, daß z. B. der berechnete Streifen bei $180\,m\mu$ mit der Intensität $M = 0{,}615$ auftreten wird, wenn man in dieser Gegend Dispersions- oder Absorptionsmessungen anstellen würde. Er kann vielmehr bei genauerer Betrachtung sich in eine Anzahl Streifen auflösen, deren Einfluß auf das von mir untersuchte Gebiet sich dann allerdings zu jenen berechneten Größen zusammensetzen würde. Ein Beweis dafür ist die befriedigende Übereinstimmung zwischen den mit den optischen Konstanten berechneten und den beobachteten Brechungsexponenten, die im sichtbaren Gebiet (siehe Tabelle 1) bis auf eine Einheit der vierten, im U. V. der dritten Dezimalen erfüllt ist. [Das Absinken der beobachteten Werte unter den Wert der berechneten im äußersten

* $\lambda_{\max}$ bzw. $\lambda_{\min}$ sind die Wellenlängen, bei denen n sein Maximum bzw. Minimum hätte, wenn nur diese Eigenschwingung vorhanden wäre.

U. V. ($\lambda < 300\,\mathrm{m}\mu$) ist der nicht berücksichtigten Dämpfung der 280-mμ-Eigenschwingung zuzuschreiben.]

Wenn auch die Untersuchung eines umfassenderen Spektralgebietes kleine Änderungen der optischen Konstanten ergeben könnte, so scheint mir doch folgendes mit großer Sicherheit festzustehen: die im nahen U. V. stärkste Eigenschwingung bei $240\,\mathrm{m}\mu$ verursacht das Auftreten von selektiver Reflexion bei 250 bis $260\,\mathrm{m}\mu$, das Chr. Peter bei der mit Quarz überdeckten Substanz nachweisen konnte. Wie aus den Kurven hervorgeht (Fig. 6), stimmen die Brechungsexponenten von Quarz und Benzaldehyd im Sichtbaren der Größenordnung nach ziemlich überein, divergieren aber stark im U. V.; und dieser Unterschied wird sich bei Annäherung an $240\,\mathrm{m}\mu$ stets weiter vergrößern, bis der Einfluß des Dämpfungsgliedes dieser Eigenschwingung den Brechungsindex für den Benzaldehyd verkleinert. Gerade die Tatsache, daß das Reflexionsmaximum bei größeren Wellenlängen als die Eigenschwingung liegt, beweist die Richtigkeit unserer Behauptung, daß im U. V. die Differenz der Brechungsexponenten zweier Medien für das Auftreten von selektiver Reflexion ausschlaggebend ist. Daß Chr. Peter nicht ein weiteres Auftreten von Reflexion im äußersten U. V. ($\lambda < 200\,\mathrm{m}\mu$) beobachtete, liegt wohl daran, daß seine Lichtquelle (Wasserfunke) dort keine genügende Intensität mehr hatte.

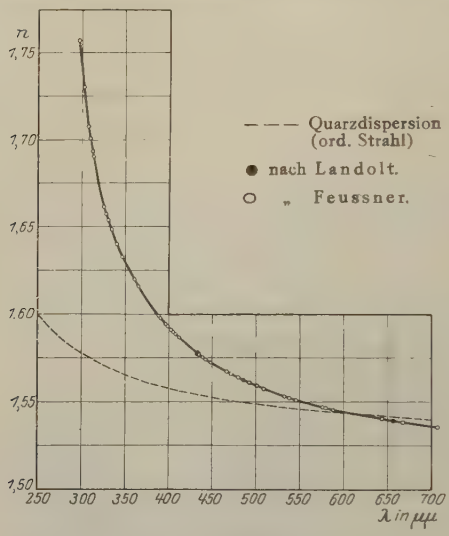

Fig. 6. Benzaldehyd.

2. Schwefelkohlenstoff. Schon lange war für Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsstreifen bei $323\,\mathrm{m}\mu$ bekannt. Die ersten Dispersionsmessungen im U. V. führte F. F. Martens[1] mit Hilfe seines Quarzbiprismas aus, wobei es ihm jedoch wegen des relativ großen brechenden Winkels ($1^0\ 10'$) nicht gelang, Brechungsexponenten im Innern des Absorptionsstreifens zu bestimmen. Desgleichen war es erst recht nicht Flatow[2]

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.
[2] E. Flatow, ebenda **12**, 85, 1903.

möglich, dort Messungen auszuführen, da er einen brechenden Winkel von 30° benutzte. In neuerer Zeit haben Bruhat und Pauthenier[1] Dispersions- und quantitative Absorptionsmessungen durchgeführt. Während es ihnen

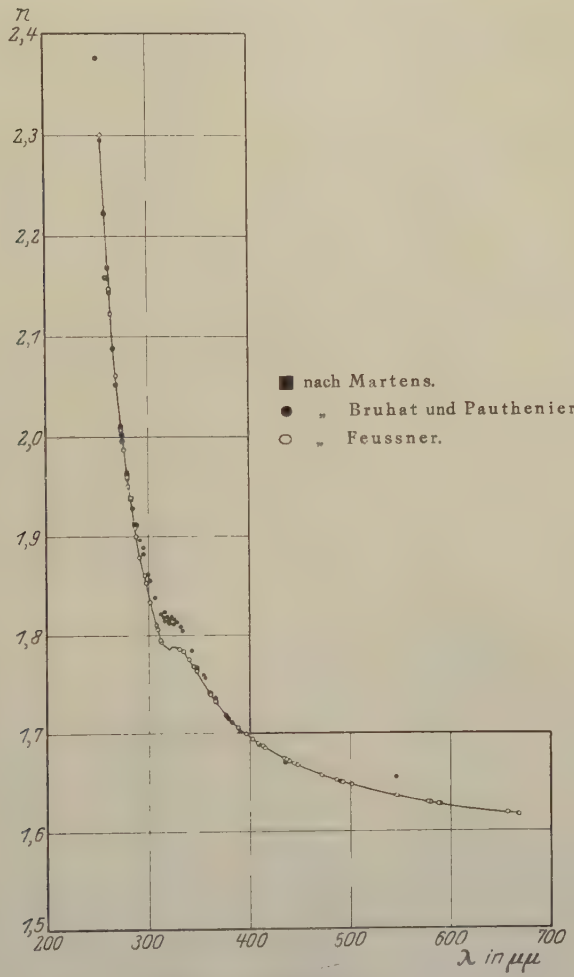

Fig. 7. Schwefelkohlenstoff.

glückte, innerhalb des Absorptionsstreifens den Extinktionskoeffizienten zu messen, konnten sie den Verlauf der Dispersionskurve dort nicht genauer verfolgen, weil ihre Werte für n um 10 bis 20 Einheiten der dritten

[1] G. Bruhat und M. Pauthenier, Journ. de phys. **6**, 36, 287, 1923.

Dezimale vollkommen regellos schwankten. Mit Hilfe der oben beschriebenen Versuchsanordnung und unter Verwendung von sehr kleinen (15′ bis 20′) brechenden Winkeln gelang es mir, innerhalb dieses Streifens die Brechungs-

Tabelle 1. Benzaldehyd. (Die optischen Konstanten siehe S. 702.)
$\Delta n = n_{beob.} - n_{ber.}$

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^5$	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Hg	296,76	1,757 4	1,759 0	— 160	—
2	Hg	302,17	1,730 1	1,729 13	+ 101	—
3	Al + Zn	307,70	1,707 61	1,707 47	+ 14	—
4	Al	309,29	1,701 22	1,702 27	— 95	—
5	Hg	312,58	1,693 49	1,692 55	— 92	—
6	tHg	313,17	1,690 90	1,690 90	0	—
7	Cd (2)	325,69	1,661 71	1,663 03	— 131	—
8	Zn	328,24	1,657 35	1,658 62	— 127	—
9	Zn	330,28	1,654 46	1,655 70	— 124	—
10	Zn	334,54	1,648 98	1,650 18	— 120	—
11	Cd	340,37	1,640 18	1,642 04	— 186	—
12	Cd	346,70	1,633 13	1,634 17	— 104	—
13	Cd	361,15	1,619 65	1,619 41	+ 14	—
14	Hg	365,52	1,615 96	1,615 65	+ 31	—
15	Al	395,3	1,595 65	1,595 23	+ 42	—
16	He	388,88	1,598 97	1,598 97	0	552
17	Hg	390,85	1,597 99	1,598 03	— 4	550
18	He	396,49	1,594 56	1,594 58	— 2	546
19	Hg	398,41	1,593 46	1,593 54	— 8	543
20	He	402,65	1,591 19	1,591 29	— 10	541
21	Hg	404,68	1,590 17	1,590 27	— 10	539
22	Hg	407,80	1,588 64	1,588 74	— 10	537
23	He	412,11	1,586 64	1,586 75	— 11	532
24	Hg	433,95	1,577 60	1,577 71	— 11	516
25	Hg	434,77	1,577 32	1,577 42	— 10	515
26	Hg	435,84	1,576 91	1,577 01	— 10	515
27	He	438,81	1,575 90	1,575 96	— 6	512
28	Cd	441,32	1,574 89	1,575 09	— 20	511
29	He	447,15	1,573 85	1,573 16	— 11	507
30	Cd	467,82	1,566 96	1,567 05	— 9	496
31	He	471,33	1,566 04	1,566 12	— 8	495
32	Cd	480,01	1,563 85	1,563 92	— 7	490
33	Hg	491,60	1,561 26	1,561 32	— 6	486
34	He	492,19	1,561 03	1,561 11	— 8	486
35	He	501,57	1,559 11	1,559 11	0	482
36	Cd	508,58	1,557 70	1,557 71	— 1	479
37	Cd	533,81	1,553 22	1,553 20	+ 2	479
38	Cd	537,91	1,552 58	1,552 57	+ 1	469
39	Hg	546,08	1,551 35	1,551 31	+ 4	467
40	Hg	576,95	1,547 16	1,547 14	+ 2	459
41	Hg	579,06	1,546 92	1,546 88	+ 4	459
42	He	587,57	1,545 93	1,545 88	+ 5	457
43	Cd	643,85	1,540 38	1,540 37	+ 1	446
44	He	667,82	1,538 50	1,538 50	0	439
45	He	706,52	1,535 88	1,535 72	+ 15	433

exponenten auf etwa $\pm 0{,}0008$ genau zu bestimmen[1]. Die einzelnen Messungen schwanken naturgemäß um einen etwas größeren Betrag, doch ist auch aus jeder von ihnen der ungefähre Gang der Brechungsindexkurve deutlich ersichtlich. Augenscheinlich (s. Fig. 7) haben wir es mit einer kleinen Anomalie bei 323 mμ zu tun, die auch in der unten wiedergegebenen Kurve (Fig. 8) für $\varkappa$ (nach den Messungen von Bruhat und Pauthenier) genau an derselben Stelle zum Ausdruck kommt. Das Gebiet des steilsten Abfalls der n-Kurve (also der stärksten Anomalie) stimmt mit dem Absorptionsmaximum genau überein. Daneben ist wohl noch eine wesentlich geringere Eigenschwingung bei etwa 315 mμ zu erwarten, deren Existenz zwar nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, aber durch das wesentlich langsamere Absinken der $\varkappa$-Kurve nach kürzeren Wellenlängen sehr wahrscheinlich gemacht ist. Die von mir gefundenen Werte für n stimmen mit den von Martens gemessenen gut überein, aber im Absorptionsgebiet weichen sie von den Ergebnissen von Bruhat und Pauthenier bis zu 30 Einheiten der dritten Dezimalen ab. Ob diese Differenz von den verschiedenen Versuchstemperaturen oder von einem anderen Grade chemischer Reinheit — meine Substanzen waren durchweg die reinsten, die von Kahlbaum zu erhalten waren — herrührt, mag unentschieden bleiben. Immerhin muß es etwas bedenklich stimmen, wenn die Messungen der französischen Forscher auch im sichtbaren Gebiete trotz ihres größeren Prismenwinkels (41′) sich nicht so gut in eine Kurve einordnen lassen, wie es bei meinen Messungen der Fall ist. Meine Messungen stimmen ferner auch mit den wenigen von Flatow im U. V. bestimmten Werten bis auf einen konstanten Faktor gut überein, der durch die verschiedenen Versuchstemperaturen zu erklären ist.

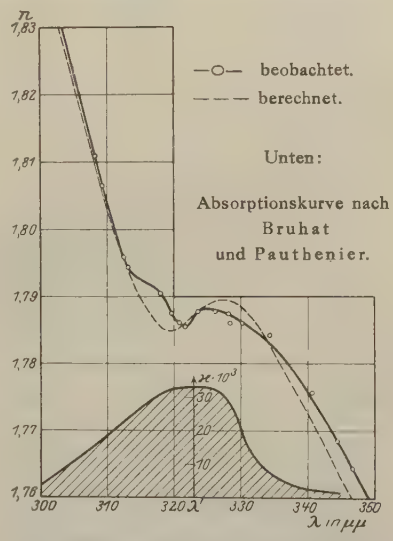

Fig. 8. Brechungsexponenten von Schwefelkohlenstoff im Absorptionsgebiet.

In Fig. 8 ist ebenfalls die berechnete Brechungsexponentenkurve mit eingezeichnet. Die Berechnung der optischen Konstanzen für CS_2 stellte

[1] Sehr zustatten kamen mir auch die zahlreichen sehr lichtstarken Linien des Cr-Funkens, den die anderen Beobachter noch nicht verwendet hatten.

Tabelle 2. Schwefelkohlenstoff.

$M = 1{,}010\,237\,7$ $\quad \sum M = n_\infty^2 = 2{,}508\,974\,7$

$M' = 0{,}009\,248\,3$ $\quad \lambda' = 0{,}323\,\mu$

$M'' = 0{,}332\,139\,8$ $\quad \lambda'' = 0{,}242\,\mu$

$M''' = 1{,}157\,347\,9$ $\quad \lambda''' = 0{,}140\,\mu$

$D = 2{,}5661 - 90249\ (t - 20^0\ \mathrm{C})$ *.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^4$	n-Werte ** anderer Beobachter
1	Cd	257,31	2,3009	2,3485	— 476	
2	Co	263,23	2,1581	2,1799	— 218	
3	Hg	264,27	2,1473	2,1562	— 089	
4	Hg	265,53	2,1233	2,1344	— 111	
5	Hg	269,97	2,0615	2,0648	— 037	
6	Hg	274,87	2,0067	2,0067	0	M 2,009 F 2,00474
7	Zn	277,11	1,9866	1,9838	+ 28	M 1,989 B 1,987
8	Hg	280,37	1,9606	1,9565	+ 41	M 1,965 B 1,960
9	Al	281,64	1,9509	1,9466	+ 43	
10	Cd	283,70	1,9381	1,9315	+ 66	M 1,938
11	Cd	288,09	1,9088	1,9029	+ 59	M 1,912
12	Hg	289,37	1,9006	1,8953	+ 53	B 1,911
13	Hg	292,55	1,8792	1,8777	+ 15	B 1,897
14	Hg	296,76	1,8607	1,8568	+ 39	B 1,883
15	Cd	298,08	1,8539	1,8507	+ 32	
16	Hg	302,17	1,8336	1,8329	+ 07	
17	Al	308,23	1,8109	1,8096	+ 13	
18	Al	309,29	1,8066	1,8059	+ 07	
19	Hg	312.58	1,7959	1,7957	+ 02	
20	Hg	313,18	1,7943	1,7939	+ 04	B 1,822
21	Cr	318,09	1,7905	1,7854	+ 51	
22	Cr	319,72	1,7875	1,7849	+ 26	
	(Hg	319,7				B 1,816)
23	Cr	320,93	1,7861	1,7852	+ 09	
24	Cr	321,76	1,7855	1,7861	— 06	
	(Hg	321,8				B 1,813)
25	Cr	323,65	1,7878	1,7877	+ 01	
	(Hg	323,7				B 1,820)
26	Cr	326,20	1,7878	1,7893	— 15	
27	Zn	328,24	1,7875	1,7894	— 19	
	(Hg	328,2				B 1,814)
28	Cr	328,45	1,7861	1,7884	— 23	
29	Zn	330,24	1,7860	1,7862	+ 02	
30	Zn	334,42	1,7843	1,7825	+ 18	
	(Hg	334,1				B 1,806)

* Dielektrizitätskonstante nach F. Ratz, ZS. f. phys. Chem. **19**, 94—112, 1898.

** Abkürzungen:

M: Messungen von F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 602 ff., 1901.

F: „ „ E. Flatow, ebenda **12**, 85, 1903.

B: „ „ G. Bruhat und M. Pauthenier, Journ. de phys. **6**, 287, 1923.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^4$	n-Werte anderer Beobachter
31	Cd	340,37	1,7758	1,7713	+ 45	
32	Co	344,36	1,7685	1,7638	+ 47	
33	Cd	346,70	1,7644	1,7597	+ 47	M 1,767
34	Cd	361,15	1,7395	1,7370	+ 25	M 1,742
35	Hg	365,50	1,7353	1,7316	+ 37	
36	Hg	366,35	1,7325	1,7301	+ 24	M 1,736
37	Al	394,42	1,7027	1,7013	+ 14	

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^5$	Aus Landolt-Börnstein $-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
38	He	388,88	1,706 09	1,706 10	— 01	941
39	He	396,49	1,699 60	1,699 55	+ 05	933
40	He	402,61	1,694 78	1,694 70	+ 08	926
41	Hg	404,68	1,693 27	1,693 20	+ 07	923
42	Hg	407,80	1,691 05	1,690 90	+ 15	918
43	He	412,10	1,687 99	1,687 92	+ 07	912
44	Hg	433,95	1,674 84	1,674 68	+ 16	884
45	Hg	434,77	1,674 36	1,674 24	+ 12	884
46	Hg	435,86	1,673 77	1,673 66	+ 11	884
47	He	438,81	1,672 19	1,672 11	+ 08	878
48	He	443,77	1,669 66	1,669 62	+ 04	876
49	He	447,16	1,668 05	1,667 99	+ 06	874
50	He	471,33	1,657 71	1,657 68	+ 03	853
51	H_β	486,15	1,652 30	1,652 34	— 04	844
52	He	492,19	1,650 28	1,650 34	— 06	835
53	He	501,57	1,647 42	1,647 42	0	830
54	Hg	546,08	1,636 10	1,635 99	+ 11	820
55	Hg	576,95	1,629 97	1,629 87	+ 10	812
56	Hg	579,05	1,629 61	1,629 50	+ 11	812
57	He	587,57	1,628 01	1,628 01	0	810
58	Na	589,00	1,627 76	1,627 78	— 02	810
59	Na	589,6	1,627 57	1,627 65	— 08	810
60	H_α	656,3	1,618 16	1,618 44	— 28	794
61	He	667,83	1,616 86	1,617 18	— 32	791

sich als besonders schwierig heraus, weil einmal schon im nahen U. V. starke Eigenschwingungen liegen und außerdem der gemessene Absorptionsstreifen bei 323 mμ berücksichtigt werden mußte. Da die Berechnungen erwiesen, daß man mit der Annahme von nur einer Eigenschwingung außer der bei 323 mμ die beobachteten Werte nicht wiedergeben kann, mußten zwei weitere Eigenschwingungen angenommen werden. Die Berechnungen führten andererseits zu dem Ergebnis, daß die Abweichungen $n_{beob.} - n_{ber.}$ bei Abnahme von vier und fünf Eigenschwingungen nicht wesentlich geringer wurden. In Anbetracht des geringen Nutzeffektes wurden diese

sehr langwierigen Berechnungen schließlich aufgegeben. Ich rechnete deshalb mit insgesamt drei Eigenschwingungen: Ich setzte für die Lage der beiden angenommenen Eigenschwingungen systematisch nacheinander sehr viele verschiedene Werte ein, bestimmte daraus die optischen Konstanten und berechnete aus diesen rückwärts die Brechungsindizes. Die wahrscheinlichste Lage der Eigenschwingungen fand ich endlich auf graphische Weise so, daß die Abweichungen $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ ein Minimum wurden. Erwähnt mag noch werden, daß die Berücksichtigung des Dämpfungsfaktors g (für 323-mμ-Eigenschwingung) durchaus notwendig war und infolgedessen noch die Berechnung komplizierte. Über die Realität der berechneten Eigenschwingungen gilt das oben (s. Benzaldehyd) Gesagte in verstärktem Maße. Eine von F. F. Martens und M. Schmidt aus Reflexionsmessungen gefundene Eigenschwingung bei etwa 220 mμ habe ich aus meinen Dispersionsmessungen nicht berechnen können; jedoch ist damit nicht gesagt, daß sie nicht existieren kann, sondern nur, daß sie keinen entscheidenden Einfluß auf die Brechungsexponentenkurve des beobachteten Spektralbereichs hat; der nahe und relativ starke Streifen bei 242 mμ dagegen beeinflußt die Kurve sehr stark und kann so den Einfluß anderer Absorptionsstreifen verdecken. Man berücksichtige außerdem die Tatsache, daß der Reflexionsstreifen bei 323 mμ wahrscheinlich in eine Reihe von Unterstreifen zerfällt, wie man aus den Messungen von Pauer[1] an gasförmigem CS_2 schließen kann. Angesichts dieser Tatsache kann man die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Werte im allgemeinen für befriedigend erachten. Das starke Abweichen im äußersten U. V. ist, wie beim Benzaldehyd, darauf zurückzuführen, daß das Dämpfungsglied (g) für die 242-mμ-Eigenschwingung nicht berücksichtigt werden konnte. Jedenfalls sind die Abweichungen bei mir wesentlich geringer, als bei F. F. Martens, bei dem die Abweichungen im äußersten U. V. unerklärlich sind. Selbst bei Annahme von nur einer Eigenschwingung im U. V. müßten seine berechneten Werte größer werden, als die beobachteten, wenn er das Dämpfungsglied (g) vernachlässigt. Daß noch stärkere Eigenschwingungen im Ultrarot liegen, ist nach der Differenz $\sum m - D = 0{,}0571$ (D = Dielektrizitätskonstante) nicht zu erwarten. Tatsächlich sind auch keine starken Absorptionsstreifen dort bisher einwandfrei beobachtet worden.

3. Nitrobenzol und Acetophenon. Bei diesen Substanzen sind bereits aus den Dispersionskurven einige Anomalien zu ersehen. Das

[1] Wied. Ann. **61**, 363—379, 1897. (24 Absorptionslinien beobachtet.)

Nitrobenzol hat offenbar in der Gegend von 410 bis 415 mμ eine kleine Eigenschwingung, die bewirkte, daß die starken Hg-Linien 407,80 und 404,68 mμ durch eine Schicht von wenigen Millimetern absorbiert wurden. Auch die Brechungsexponenten dieser Linien, die bei den Untersuchungen des ultravioletten Gebietes mit gemessen wurden, weisen auf eine geringe Anomalie hin (Fig. 9). Beim Acetophenon können wir eine starke Eigenschwingung zwischen 240 und 260 mμ erwarten, die das Abbiegen der Dispersionskurve verursacht. Dieser Wert würde auch mit der Angabe von Peter (250 mμ) übereinstimmen. Dispersionsmessungen anderer Beobachter liegen für diese Stoffe im Ultravioletten ebenso wie für den Benzaldehyd nicht vor.

Tabelle 3. Nitrobenzol.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$-\frac{dn}{d\lambda} \cdot 10^6$
1	Hg (2)	312,85	1,717	—
2	Cd	325,26	1,697 4	—
3	Cd	326,12	1,694 7	—
4	Zn	328,24	1,690 0	—
5	Zn	330,28	1,685 3	—
6	Zn	334,56	1,676 1	—
7	Cd	340,37	1,665 1	—
8	Cd	346,70	1,656 2	—
9	Cd	361,15	1,638 8	—
10	Hg	365,52	1,634 2	—
11	Hg	366,35	1,633 8	—
12	Al	394,41	1,610 3	—
13	Al	396,17	1,608 8	—
14	Hg	404,68	1,603 1	—
15	Hg	407,80	1,601 7	—
16	Hg	435,84	1,587 48	495
17	Cd	441,32	1,585 10	492
18	He	447,15	1,582 89	488
19	Cd	467,82	1,575 86	477
20	He	471,33	1,574 78	476
21	Cd	480,01	1,572 30	471
22	He	492,19	1,569 15	466
23	He	501,57	1,566 92	463
24	Cd	508,58	1,565 39	461
25	Cd	533,81	1,560 45	455
26	Cd	537,90	1,559 73	454
27	Hg	546,08	1,558 36	453
28	Hg	576,94	1,553 84	448
29	Hg	579,09	1,553 57	447
30	He	587,57	1,552 46	446
31	Cd	643,85	1,546 63	441
32	He	667,82	1,544 58	440
33	He	706,52	1,541 81	438

Tabelle 4. Acetophenon.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Zn	276,7	1,727 (9)	—
2	Cd	289,4	1,712 (3)	—
3	Hg	286,75	1,692 (1)	—
4	Hg	298,08	1,686 (6)	—
5	Hg	302,17	1,672 6	—
6	Zn	303,59	1,667 8	—
7	Al	309,29	1,656 4	—
8	Hg	312,58	1,647 6	—
9	Hg	313,17	1,646 4	—
10	Cd	325,26	1,628 5	—
11	Cd	326,12	1,627 5	—
12	Zn	328,24	1,624 9	—
13	Zn	330,28	1,622 6	—
14	Zn	334,56	1,618 4	—
15	Cd	340,37	1,612 3	—
16	Cd	346,70	1,606 9	—
17	Cd	361,15	1,596 0	—
18	Hg	365,52	1,592 1	—
19	Hg	366,35	1,591 9	—
20	Al	394,42	1,575 9	—
21	Al	396,17	1,574 9	—
22	Cd	398,88	1,572 8	—
23	He	388,88	1,578 36	501
24	Hg	390,84	1,577 49	500
25	He	396,49	1,574 74	498
26	Hg	398,41	1,573 90	497
27	He	402,6	1,572 07	495
28	Hg	404,68	1,571 01	495
29	Hg	407,80	1,569 91	494
30	He	412,11	1,568 25	492
31	Hg	433,95	1,560 80	487
32	Hg	434,77	1,560 55	486
33	Hg	435,84	1,560 26	486
34	He	438,81	1,559 35	485
35	Cd	441,32	1,558 62	484
36	He	447,15	1,557 00	483
37	Cd	467,84	1,551 97	479
38	He	471,33	1,551 14	478
39	Cd	480,01	1,549 36	476
40	He	492,19	1,546 91	474
41	He	501,57	1,545 25	473
42	Cd	508,58	1,544 12	472
43	Cd	533,81	1,540 33	469
44	Cd	537,97	1,539 78	468
45	Hg	546,08	1,538 68	467
46	Hg	576,95	1,535 13	463
47	Hg	579,06	1,534 90	463
48	He	587,57	1,534 06	462
49	He	667,82	1,527 67	457
50	He	706,62	1,525 41	455

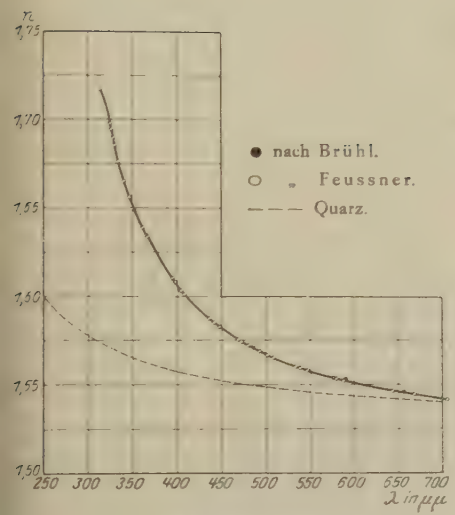

Fig. 9. Nitrobenzol.

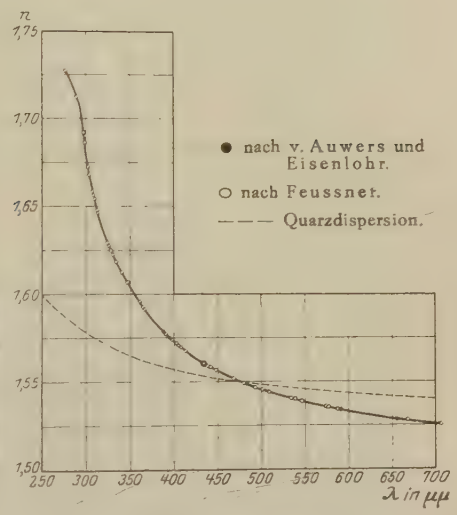

Fig. 10. Acetophenon.

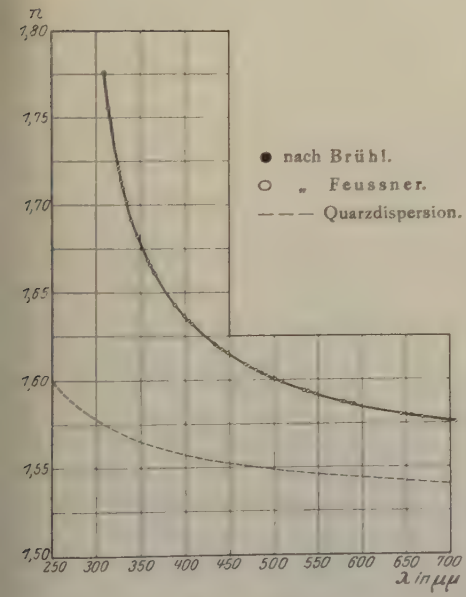

Fig. 11. Anilin.

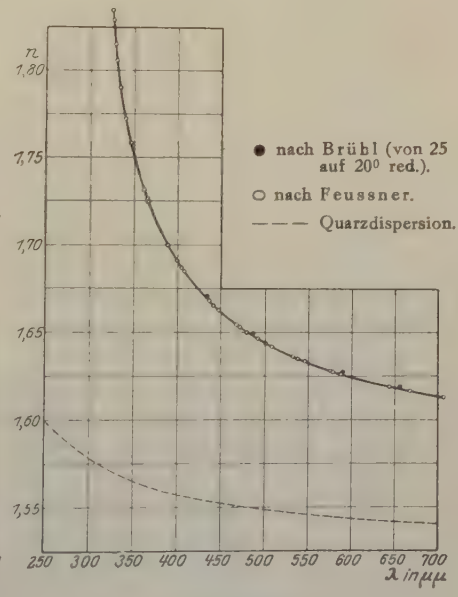

Fig. 12. Chinolin.

4. Anilin und Chinolin. Auch diese Substanzen sind im U. V. bisher noch nicht untersucht worden. Wie man aus den Dispersionskurven (Fig. 11 und 12) ersehen kann, treten bei keinem dieser Stoffe dem Augenschein nach irgendwelche Anomalien auf. Offenbar liegen

Tabelle 5. Anilin.

Nr.	Element	λ in mμ	n_{beob}	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Al	309,29	1,776	—
2	Hg (2)	312,83	1,757 (9)	—
3	Cd	325,26	1,722 7	—
4	Cd	326,12	1,719 8	—
5	Zn	328,24	1,713 7	—
6	Zn	330,28	1,710 0	—
7	Zn	334,51	1,702 4	—
8	Cd	340,37	1,691 6	—
9	Cd	346,70	1,682 2	—
10	Al	358,7	1,778 3	—
11	Cd	361,15	1,665 8	—
12	Hg	356,20	1,662 1	—
13	Hg	366,35	1,660 8	—
14	Cd	398.84	1,637 1	—
8a *	Cd	340,37	1,691 68	628
9a	Cd	346,70	1,682 43	622
11a	Cd	361,15	1,665 81	608
12a	Hg	365,03	1,661 94	604
12b	Hg	365,50	1,661 49	604
13a	Hg	366,35	1,660 74	604
14a	Cd	398,84	1,636 95	576
15	He	388,88	1,643 33	582
16	Hg	404,68	1,633 95	571
17	Hg	407,80	1,632 24	569
18	Hg	435,84	1,619 74	551
19	Cd	441,32	1,617 61	549
20	He	447,15	1,615 59	546
21	Cd	467,82	1,609 12	538
22	He	471,33	1,608 08	537
23	Cd	480,01	1,605 77	533
24	He	492,19	1,602 70	530
25	He	501,57	1,600 60	527
26	Cd	508,58	1,599 12	525
27	Cd	533,81	1,594 32	521
28	Cd	537,90	1,593 59	520
29	Hg	546,08	1,592 24	519
30	Hg	576,94	1,587 74	515
31	Hg	579,05	1,587 49	514
32	Hg	587,57	1,586 35	513
33	Cd	643,85	1,580 43	508
34	He	667,82	1,574 00	507
35	He	706,52	1,575 52	505

* Mit 25° Prisma gemessen nach der gewöhnlichen Prismenmethode; man beachte die gute Übereinstimmung mit den anderen Werten!

Tabelle 6. Chinolin.

Nr.	Element	λ in mμ	n_{beob}	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Cd	325,26	1,835	—
2	Cd	326,12	1,829	—
3	Zn	328,24	1,815	—
4	Zn	330,24	1,806	—
5	Zn	334,51	1,789 7	—
6	Cd	340,37	1,772 0	—
7	Cd	346,70	1,758 3	—
8	Cd	361,15	1,731 6	—
9	Hg	365,20	1,726 2	—
10	Hg	366,35	1,724 8	—
11	Cd	398,84	1,693 2	—
12	He	388,88	1,699 89	598
13	Cd	398,84	1,691 16	590
14	Hg	404,68	1,687 14	585
15	Hg	407,80	1,684 92	582
16	Hg	435,84	1,668 31	563
17	Cd	441,32	1,665 53	560
18	He	447,15	1,662 94	557
19	Cd	467,82	1,654 54	547
20	He	471,33	1,653 26	545
21	Cd	480,01	1,650 30	541
22	He	492,19	1,646 47	537
23	He	501,57	1,643 76	533
24	Cd	508,58	1,641 88	531
25	Cd	533,81	1,635 85	525
26	Cd	537,97	1,634 97	524
27	Hg	546,08	1,633 28	522
28	Hg	576,96	1,627 72	518
29	Hg	579,05	1,627 37	518
30	He	587,57	1,626 05	517
31	Cd	643,85	1,618 76	512
32	He	667,82	1,616 25	510
33	He	706,52	1,612 84	508

in dem beobachteten Gebiet keine Eigenschwingungen, sondern erst in einiger Entfernung der letzten beobachteten Werte. Im sichtbaren Gebiet ist die Übereinstimmung mit den Messungen anderer Beobachter wie bei den übrigen Stoffen befriedigend; nur bei Chinolin kann eine Verunreinigung durch Isochinolin vorliegen, welche die Werte für n gegen die von Brühl[1] bestimmten etwas verändert. Es kam mir aber vor allem darauf an, dieselben Stoffe wie Chr. Peter zu untersuchen — unabhängig von dem Grade ihrer chemischen Reinheit.

Zum Schlusse möchte ich folgendes bemerken: Die frühere Behauptung, im U. V. sei die Differenz der Brechungsexponenten für das Zustande-

[1] Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

kommen von selektiver Reflexion in erster Linie bestimmt, konnte ich durch die Beobachtungen und Berechnungen am Benzaldehyd eindeutig beweisen. Die Berechnungen für CS_2 haben andererseits gezeigt, daß hier besonders komplizierte Verhältnisse vorliegen, so daß die Untersuchung an diesem Stoffe nicht zur Entscheidung über unsere obige Frage herangezogen werden darf.

Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, dem ich die Anregung in der vorliegenden Arbeit verdanke, möchte ich für sein stetes Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte und für seine große Bereitwilligkeit, mit der er mir die Apparatur zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ferner bin ich auch Herrn Prof. Berek für die freundliche Überlassung der vorzüglichen Prismen und Herrn Prof. Madelung für wertvolle Ratschläge beim Berechnen der optischen Konstanten zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Die Brechungsexponenten der folgenden Flüssigkeiten wurden im sichtbaren Spektrum auf photographischem Wege nach der Methode der senkrechten Inzidenz bestimmt: Acetophenon, Anilin, Benzaldehyd, Chinolin, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff.

2. Im U. V. wurden die Brechungsexponenten derselben Flüssigkeiten nach der Methode der gekreuzten Prismen soweit wie möglich in das Absorptionsgebiet hinein gemessen.

3. Aus den gefundenen Kurven wurden für Benzaldehyd und Schwefelkohlenstoff die optischen Konstanten berechnet.

4. Die Möglichkeit des Auftretens von selektiver Reflexion in der Nähe von Eigenschwingungen wurde zusammen mit den Reflexionsmessungen anderer Beobachter erörtert.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Karl Feußner, am 14. Oktober 1902 zu Charlottenburg als Sohn des Geheimen Regierungsrates Dr. Karl Feußner, Professor an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, und seiner Ehefrau Klara, geb. Habicht. Ich trat Ostern 1909 in die Vorschule des Kaiserin-Augusta-Gymnasiums zu Charlottenburg ein, das ich Ostern 1916 verließ. Nach dem Tode meines Vaters (Herbst 1915) siedelten wir nach Marburg a. Lahn über, wo ich in die Untersekunda des Gymnasiums Philippinum kam und Ostern 1920 das Reifezeugnis dieser Schule erhielt. Ich studierte darauf Mathematik und Naturwissenschaften in dem S.-S. 1920 und W.-S. 1920/21 in Marburg, S.-S. 1921 in Heidelberg, W.-S. 1921/22 in Göttingen. Von S.-S. 1922 bis S.-S. 1925 war ich in Marburg immatrikuliert.

Meine akademischen Lehrer waren

in Marburg: v. Auwers, Berek, Bredt, Fraenkel, Freund, Friedländer, Hensel, Korschelt, Neumann, Richarz, Cl. Schaefer, F. A. Schulze, Senftleben, Strecker, Stuchtey, Take, Thiel, Wedekind und Weigel;

in Heidelberg: Becker, Jost, Lenard, Perron, Trautz, Wahle;

in Göttingen: Bernstein, Coehn, Frank, Gudden, König, Lorenz, Morsbach, Pohl, Prandtl, Rausch v. Traubenberg, Tammann, Winkler.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1924 bis 1926 in dem Physikalischen Institut zu Marburg auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Cl. Schaefer ausgeführt, dem ich auch hier meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.